

**Казакова Анна Владимировна**

**НОВЫЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ПРОВОДНИКИ И СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ  
КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ**

**02.00.04-физическая химия**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**



**Черноголовка  
2008**

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Ягубский Эдуард Борисович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Абашев Георгий Георгиевич  
Институт Технической химии УРО РАН

кандидат физико-математических наук  
Швачко Юрий Николаевич  
Институт физики металлов УРО РАН

**Ведущая организация:** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Защита состоится 23 января 2008 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область, проспект Академика Н.Н. Семенова, 1, корпус общего назначения ИПХФ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН

Автореферат разослан 20 февраля 2008 года.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000431150

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.082.02  
доктор химических наук

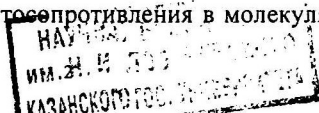
 С. Джабиев

### Актуальность работы

Исследования в области низкоразмерных органических проводников относятся к научному направлению, лежащему на стыке химии и физики твердого тела.

Органические проводники принадлежат к классу ион-радикальных солей, которые с точки зрения их структуры и свойств являются низкоразмерными материалами (квазиодномерными или квазидвумерными). Органические квазидвумерные (2D) проводники на основе катион-радикальных солей органических  $\pi$ -доноров имеют слоистую структуру, в которой катион-радикалы и анионы образуют отдельные слои, чередующиеся в кристалле вдоль определенного направления. Проводимость в слое на 2-4 порядка выше, чем в перпендикулярном направлении. Проводящие свойства таких систем определяются молекулярной структурой доноров и их упаковкой в кристалле. Пониженная размерность и относительно низкая концентрация носителей заряда в катион-радикальных солях приводят к сильным электронным корреляциям и появлению разного типа фазовых переходов. Наиболее обширным классом 2D органических проводников являются катион-радикальные соли бис(этилендитио)тетрафлуорвалена (BEDT-TTF) и его аналогов. Большое разнообразие типов упаковок катион-радикальных слоев в этих солях приводит к появлению в них широкого спектра физических свойств: от полупроводниковых и металлических до сверхпроводящих. Многие соли BEDT-TTF и его аналогов сохраняют металлическое состояние до гелиевых температур, в них обнаружены квантовые осцилляции Шубникова-де-Гааза и де-Гааза-ван-Альфена. К настоящему времени среди солей BEDT-TTF обнаружено около 80 органических сверхпроводников, критическая температура которых достигла 11.6 K при нормальном давлении. Поиск новых низкоразмерных молекулярных проводников и сверхпроводников в классе ион-радикальных солей и исследование их свойств активно продолжаются. Изучение корреляций между молекулярными и кристаллическими структурами катион-радикальных солей и их проводящими свойствами является важной основой для синтеза новых органических металлов и сверхпроводников с более

высокими критическими температурами ( $T_c$ ). Большой интерес к этой области в последнее время вызван созданием на основе катион-радикальных солей гибридных полифункциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке два и более физических свойства (проводимость, магнетизм, фотохромизм). Структура таких гибридных материалов образована двумя подсистемами (органической и неорганической), каждая из которых проявляет различные физические свойства. Комбинация в кристаллах катион-радикальных солей проводящих и магнитных свойств и их синергизм могут привести к новым физическим явлениям и новым приложениям в молекулярной электронике. Наличие разных функциональных блоков в одной молекуле открывает возможность управлять одним из свойств, воздействуя на другое внешними факторами (температурой, светом, магнитными и электрическими полями в зависимости от комбинации свойств материала). На этом пути уже получены первые ферромагнитные молекулярные металлы, открыты антиферромагнитные сверхпроводники, обнаружено сильное  $\pi$ -d-взаимодействие между проводящей и магнитной подсистемами в кристаллах катион-радикальных солей, приводящее к возникновению гигантского магнитосопротивления. При наложении внешнего магнитного поля низкотемпературный переход металл-изолятор в этих кристаллах подавляется и возникает металлическое и даже сверхпроводящее состояние, причем  $T_c$  возрастает с увеличением магнитного поля. Такое поведение сверхпроводника в магнитном поле является необычным, поскольку магнитное поле обычно разрушает сверхпроводящее состояние. Низкоразмерные органические проводники представляют большой интерес в плане практического применения, в частности, для создания сенсоров (датчики давления, температуры, газовой среды). Ведутся работы по получению и изучению двухслойных проводящих пленок на основе катион-радикальных солей с целью применения их в микроэлектронике. В последние годы органические  $\pi$ -доноры используют для создания полевых транзисторов нового поколения. В связи с обнаружением гигантского магнитосопротивления в молекулярных магнитных





проводниках эти материалы привлекают большое внимание как возможные объекты для спинтроники.

Настоящая работа направлена на решение фундаментальной научной задачи, связанной с созданием низкоразмерных молекулярных проводников и сверхпроводников, а также полифункциональных материалов с заданными свойствами.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-03 “Квантовая Макрофизика”, подпрограмма № 2 “Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред” и при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 03-03-32207-а “Полифункциональные молекулярные материалы, сочетающие электрическую проводимость и фотохромизм, проводимость и магнетизм, фотохромизм и магнетизм”, № 03-02-04023-ННИО\_а “Кристаллы, органические металлы и сверхпроводники: синтез и электронные свойства”, № 07-02-91562-ННИО\_а “Влияние качества кристаллов, давления и высоких магнитных полей на основные электронные состояния в низкоразмерных органических проводниках”, № 07-03-91207-ЯФ “Дизайн и синтез новых полифункциональных молекулярных материалов на основе гибридных архитектур, включающих органические и неорганические компоненты”).

### **Цель работы**

Создание новых низкоразмерных молекулярных проводников и сверхпроводников, а также полифункциональных материалов с заданными свойствами.

Разработка методик синтеза и получение монокристаллов новых низкоразмерных проводников и сверхпроводников на основе серасодержащих органических  $\pi$ -доноров с парамагнитными металлокомплексными анионами разной природы.

Исследование электропроводящих и магнитных свойств, установление корреляций между молекулярными и кристаллическими структурами полученных соединений и их физическими свойствами.

## Научная новизна

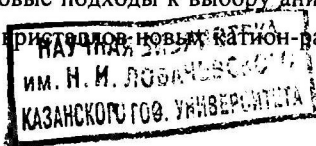
В диссертации предложен новый оригинальный подход к синтезу полифункциональных материалов, основанный на применении в качестве электролитов в электрохимическом синтезе проводящих катион-радикальных солей парамагнитных дицианамидов переходных металлов,  $M[N(CN)_2]_n$ , а также их смесей с галоидными солями меди. Этот подход привел к принципиально важным результатам: 1) впервые синтезирован электропроводящий дицианамидометаллат BEDT-TTF, содержащий два металла, парамагнитный  $Mn^{2+}$  и диамагнитный  $Cu^{1+}$ , который имеет уникальную для солей BEDT-TTF кристаллическую структуру, 2) получен сверхпроводник  $\kappa'-(BEDT-TTF)_2[CuN(CN)_2]Cl$  с критической температурой 11.5 K, второй среди известных органических сверхпроводников с максимальной  $T_c$  при нормальном давлении, 3) обнаружена новая полиморфная модификация кристаллов  $\kappa-(BEDT-TTF)_2[CuN(CN)_2]Cl$ , которая показала температурную зависимость проводимости металлического типа.

Впервые в качестве противоиона для синтеза катион-радикальных солей был использован анион  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$ , который содержит парамагнитный ион  $Cr^{1+}$  и фотоактивную нитрозильную группу. Синтезированы соли бис(этилендиоксо)тетратиафульвалена (BEDO-TTF) с этим анионом, которые показали температурную зависимость проводимости металлического типа вплоть до 4.2 K.

Впервые синтезированы молекулярные проводники на основе доноров нового типа 2,5-бис(1,3-дителиан-2-илиден)-1,3,4,6-тетратиапенталена (BDH-TTP) и 2,5-бис(1,3-дителиан-2-илиден)-1,3,4,6-тетратиапенталена (BDA-TTP) с металлокомплексными анионами Hg и Cu.

## Практическая значимость

Синтезированы монокристаллы новых катион-радикальных солей с анионами различной природы, в том числе с металлокомплексными. Получены оригинальные данные об их структуре, проводящих и магнитных свойствах. Используемые в работе новые подходы к выбору анионов открывают широкие возможности для синтеза кристаллов новых катион-радикальных солей и могут



привести к созданию молекулярных материалов для спинтроники. Основные результаты диссертационной работы представляют интерес для исследователей, работающих в области химии и физики низкоразмерных органических материалов.

### **Личный вклад**

Участие в постановке задач, планировании, подготовке и проведении синтезов, измерении электросопротивления, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных научных выводов. Автором синтезированы некоторые исходные электролиты и получены монокристаллы 15 новых катион-радикальных солей с анионами различной природы.

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований, вошедших в диссертационную работу, были представлены на российских и международных конференциях: “International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets”, ISCOM 2003 (Порт Буржене, Франция, 2003), V Всероссийской конференции молодых ученых “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии”, (Саратов, 2005), “International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets”, ISCOM 2005 (Кей Вест, США, 2005), XXIV научных чтениях им. академика Н.В. Белова, (Н.Новгород, 2005), на III Международной конференции “Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики”, (Иваново, 2006), XVIII Симпозиуме, “Современная химическая физика”, (Туапсе-2006), конкурсе молодых ученых ИПХФ РАН им. С.М. Батурина (Черноголовка, 2006, 2007), “International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets”, ISCOM 2007 (Пенискола, Испания, 2007).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 13 статей в российских и зарубежных журналах и тезисы 11 докладов, список которых приведен в конце автореферата.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (главы I, II), экспериментальной части (глава III), обсуждения результатов (главы IV-VII), выводов, списка литературы. Работа изложена на 200 страницах машинописного текста, включая 13 таблиц и 93 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 257 ссылок.

## **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы основные цели, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

### **Глава I. Молекулярные органические проводники и сверхпроводники на основе катион-радикальных солей**

В первой части главы кратко рассмотрены история и основные этапы создания органических сверхпроводников. Описаны методы получения кристаллов катион-радикальных солей. Проанализированы основные способы перекрывания и типы упаковок доноров в проводящих катион-радикальных солях, а также взаимосвязи между типами упаковок и проводящими свойствами.

Во второй части главы описаны структура и свойства конкретных катион-радикальных солей на основе BEDT-TTF и его аналогов, а также на основе принципиально новых серасодержащих доноров BDA-TTP и BDH-TTP.

### **Глава II. Молекулярные магнитные проводники**

В главе дан анализ работ по синтезу гибридных полифункциональных материалов с комбинированными физическими свойствами, т.е. сочетающими в одной кристаллической решетке два и более физических свойства. Рассмотрены семейства низкоразмерных катион-радикальных солей на основе органических  $\pi$ -доноров (BEDT-TTF, BETS (бис(этилендитио)тетраселенафульвален)) с парамагнитными металлокомплексными анионами ( $[MX_4]^{n-}$  ( $M=Fe(III), Cu(II); X=Cl, Br$ ),  $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$  ( $M=Fe(III), Cr(III)$ ),  $[M(CN)_6]^{3-}$  ( $M=Fe(III)$ ),  $[M(mnt)_2]^-$

(mnt=малеонитрилдитиолат; M=Ni, Pt, Pd) и  $[M(II)M(III)(C_2O_4)_3]^-$  (M(II)=Mn, Co, Ni, Fe, Cu; M(III)=Fe, Cr)). Отмечено, что большой интерес в качестве возможных противоионов в проводящих катион-радикальных солях представляют дицианамиды переходных металлов,  $M[N(CN)_2]_n$  (M = Mn (II), Co (II), Fe (III), Cu (II), Ni (II), n=2 или 3), т.к. они проявляют различные магнитные свойства.

**Таблица.** Синтезированные катион-радикальные соли

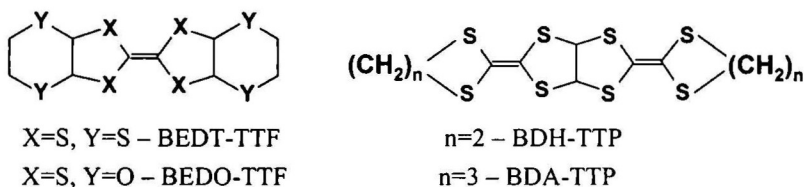
Катион-радикальные соли		Проводящие свойства $\sigma_{293K}^a$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ; R(T)
1	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.3-0.5; П/п <sup>d</sup>
2	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )·0.5[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	20-40; М <sup>e</sup>
3	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Mn[N(CN) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1-2·10 <sup>-4</sup> ; П/п
4	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> CuMn[N(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	2.5-3·10 <sup>-3</sup> ; П/п → П/п <sup>r</sup>
5	κ'-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl (κ'-Cl)	10-20; C/п <sup>d</sup> , T <sub>c</sub> =11.5 K
6	κ''-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl (κ''-Cl)	15-35; М
7	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> [N(CN) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	0.1-0.2; П/п
8	(BEDT-TTF) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	0.1-0.2; П/п
9	β''-(BEDO-TTF) <sub>2.43</sub> {K <sub>2</sub> [CrNO(CN) <sub>5</sub> ]}	2-15; М
10	κ-(BDH-TTP) <sub>4</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ]·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	10-20; М до 20-25 K
11	α'-(BDH-TTP) <sub>6</sub> [Hg(SCN) <sub>3</sub> ][Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	50-90; М → П/п <sup>e</sup>
12	(BDA-TTP) <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3.5-6.5; П/п
13	(BDA-TTP) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup> ; П/п
14	κ-(BDH-TTP) <sub>4</sub> CuCl <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>	20-40; М
15	κ-(BDH-TTP) <sub>4</sub> CuCl <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub>	35-50; М

<sup>a</sup>В плоскости проводящих слоев; <sup>b</sup>Полупроводник; <sup>c</sup>Металл; <sup>d</sup>Переход полупроводник-полупроводник; <sup>e</sup>Сверхпроводник; <sup>f</sup>Переход металл-полупроводник.

### Глава III. Экспериментальная часть

В данной главе изложены методики синтеза электролитов, очистка исходных компонентов и растворителей, а также методики и условия синтеза монокристаллов катион-радикальных солей на основе органических π-доноров с анионами различной природы, **таблица**. Монокристаллы молекулярных

проводников получали электрохимическим окислением донора в органическом растворителе на платиновом аноде в режиме постоянного тока. В качестве электролитов использовали ониевые (четвертичные аммониевые или фосфониевые) соли с анионами, которые планировалось ввести в состав катион-радикальной соли или комплексы неорганических солей с циклическим эфиром 18-краун-6. Для синтеза новых органических проводников были использованы следующие доноры: BEDT-TTF, BEDO-TTF, BDA-TTP и BDH-TTP, **рис. 1**.



**Рис. 1.** Структурные формулы органических  $\pi$ -доноров

В этой главе также кратко описаны методики исследования синтезированных катион-радикальных солей физико-химическими и физическими методами: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгеноструктурный анализ (РСА), электронный парамагнитный резонанс, СКВИД-магнитометрия, измерение проводимости на кристаллах.

#### **Глава IV. Электроокисление BEDT-TTF в присутствии металлокомплексных анионов $[M(SCN)_4(NO_3)_2]^{3-}$ , $M=Y, Dy$**

Глава посвящена синтезу кристаллов новых катион-радикальных солей BEDT-TTF методом электрокристаллизации в присутствии металлокомплексных анионов  $[M(SCN)_4(NO_3)_2]^{3-}$  ( $M=Y, Dy$ ) в среде хлорбензола с добавкой этиленгликоля, изучению структуры и проводимости полученных соединений. Предполагалось, что присутствие этиленгликоля в реакционном растворе могло привести к формированию полимерного аниона за счет образования водородных связей между этиленгликолем и лигандами металлокомплексного аниона. Однако, анализ полученных продуктов показал, что введение добавок этиленгликоля приводит к диссоциации (распаду) анионов  $[M(SCN)_4(NO_3)_2]^{3-}$ . В результате чего образуются кристаллы солей

BEDT-TTF с анионом  $\text{NO}_3^-$ , в состав которых входит также этиленгликоль,  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{NO}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  (1, гексагональные пластинки) и  $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2, иглообразные кристаллы). Температура электрокристаллизации оказывает существенное влияние на выход и состав продуктов этой электрохимической реакции. При температуре  $20^\circ\text{C}$  на электроде растут кристаллы 1, тогда как повышение температуры до  $40^\circ\text{C}$  приводит к преимущественному образованию кристаллов 2. Обе соли имеют слоистые структуры, в которых проводящие катион-радикальные слои BEDT-TTF чередуются с анионными слоями, содержащими этиленгликоль в 1 (рис. 2) и этиленгликоль и молекулы воды в 2.

Проводящие слои в соли 1 построены из стопок катион-радикалов, между которыми существуют укороченные поперечные контакты S...S. Молекулы BEDT-TTF в стопках параллельны и находятся на одинаковых расстояниях ( $4.07 \text{ \AA}$ ) друг от друга. Анионные слои в 1 состоят из полимерных цепочек  $([\text{-O}-(\text{CH}_2)\text{-OH}-\text{O}(\text{NO}_2)\text{-H}]_n)$ , образующихся в

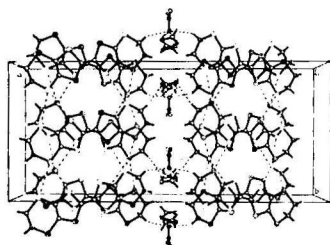


Рис. 2. Кристаллическая структура катион-радикальной соли 1. Пунктирными линиями показаны укороченные поперечные контакты S...S в слоях BEDT-TTF и водородные связи H...O между BEDT-TTF и анионом  $\text{NO}_3^-$

результате формирования водородных связей между кислородным атомом аниона  $\text{NO}_3^-$  и водородными атомами гидроксильных групп двух соседних молекул этиленгликоля. Длина водородных связей, равная  $1.927 \text{ \AA}$ , свидетельствует о сильном взаимодействии между анионом и молекулами этиленгликоля. Ее значение меньше на  $\sim 0.6\text{-}0.7 \text{ \AA}$ , чем расстояние между атомами водорода и кислорода, участвующих в образовании водородных связей между катион-радикалами BEDT-TTF и анионом.

Катион-радикальные слои в соли 2 содержат две кристаллографически независимые молекулы BEDT-TTF (A и B), рис. 3, которые образуют стопки вдоль направления  $[210]$  и ленты вдоль оси  $b$ . Между стопками и в лентах существуют многочисленные укороченные контакты S...S ( $3.438\text{-}3.654 \text{ \AA}$ ), показанные пунктирными линиями на рис. 3. Анионные слои в соли 2 построены из полимерных цепочек, которые образуются благодаря

формированию водородных связей между молекулами этиленгликоля, воды и  $\text{NO}_3^-$  аниона. В структуре соли **2** существуют также укороченные межмолекулярные контакты  $\text{S}\cdots\text{O}$  между катионами и анионами. Кроме того, катионные и анионные слои связаны системой водородных связей.

Исследование температурной зависимости сопротивления кристаллов

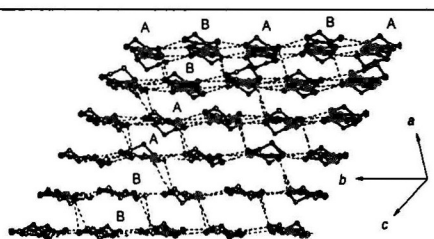


Рис. 3. Структура катион-радикального слоя BEDT-TTF в **2**

**1**, **2** показало, что они обладают принципиально разными проводящими свойствами. Сопротивление соли **1** увеличивается с понижением температуры по экспоненциальному закону, тогда как **2** демонстрирует металлический характер проводимости в интервале температур от 300 до 4.2 К. Сопротивление кристаллов в плоскости слоев BEDT-TTF ( $\rho_{\parallel}$ ) и в перпендикулярном направлении ( $\rho_{\perp}$ ) уменьшается примерно в 20-25 раз к гелиевой температуре. Величина анизотропии сопротивления ( $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ ) при комнатной температуре для обеих солей составляет  $10^3$  и типична для квазидвумерных органических проводников. Таким образом, наличие трехмерной сетки не валентных межмолекулярных взаимодействий в структурах солей не оказывает существенного влияния на анизотропию их сопротивления, но, возможно, стабилизирует металлическое состояние в **2** до гелиевых температур. Существенное различие в проводящих свойствах солей **1**, **2** связано с разным характером упаковки катионных слоев в этих солях, которая сильно зависит от структуры анионного слоя и взаимодействия между слоями.

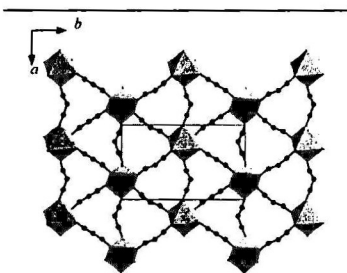
## Глава V. Электрохимическое окисление BEDT-TTF в присутствии дицианамидов переходных металлов. Идентификация синтезированных катион-радикальных солей и изучение их свойств

В диссертации впервые предложено использовать парамагнитные дицианамиды переходных металлов  $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_x$ , ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $x=2$ ;  $\text{M}=\text{Cr}$ ,  $x=3$ ) и их смеси с галоидными солями  $\text{Cu}^{+1}$  в качестве электролитов в синтезе катион-радикальных солей методом электрокристаллизации. Этот подход привел к получению нескольких новых интересных солей BEDT-TTF.



Используя в качестве электролита дицианамид марганца,  $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ , в растворе 1,1,2-трихлорэтана, были получены кристаллы соли BEDT-TTF состава  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_3$  (3). Соль имеет слоистую структуру, в которой проводящие слои BEDT-TTF  $\alpha'$ -типа чередуются с анионными слоями. Последние представляют собой двумерные полимерные сетки, образованные анионами  $[\text{MnN}(\text{CN})_2]_3^-$ . Каждый парамагнитный ион  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) в полимерном координационном анионе имеет октаэдрическое окружение и связан с шестью соседними ионами Mn посредством  $\text{N}(\text{CN})_2$ -мостиков (фрагменты  $\text{MnN}_6$ ), **рис. 4**. Соль имеет низкую проводимость при комнатной температуре (**таблица**), которая уменьшается при понижении температуры по экспоненциальному закону с энергией активации 0.16 эВ. Такое поведение проводимости характерно для солей BEDT-TTF с упаковкой  $\alpha'$ -типа.

Введение в раствор электролита, содержащего  $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ , галоидных солей  $\text{Cu}^{+1}$  привело к получению первого биметаллического дицианамидометаллата  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuMn}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$  (4). Кристаллы этой соли образовывались на электроде в процессе электроокисления BEDT-TTF. Соль 4 имеет необычную для солей BEDT-TTF кристаллическую структуру. Проводящие слои, образованные катион-радикалами BEDT-TTF,



**Рис. 4.** Структура анионного слоя в кристаллах 3 (октаэдрами обозначены фрагменты  $\text{MnN}_6$ )

содержат полости, сквозь которые проходят линейные фрагменты  $-\text{NC-N-CN-Cu-NC-N-CN-}$  трехмерного аниона, **рис. 5**. Комплексный биметаллический анион  $\{\text{CuMn}[\text{N}(\text{CN})_2]_4\}^-$  имеет трехмерную полимерную структуру и состоит из двух взаимосвязанных фрагментов: 2D слоев и цепочек- $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2^-$ , **рис. 6**. Слои образованы координационными октаэдрами Mn, которые связаны в плоскости  $bc$  посредством четырех мостиковых дицианамидных анионов. Линейные фрагменты  $\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)_2$  играют роль связующих цепочек между октаэдрами Mn из соседних слоев и объединяют последние в трехмерную полимерную сетку.

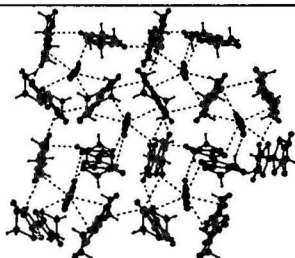


Рис. 5. Строение проводящего слоя (пунктирными линиями показаны сокращенные контакты Cu...S, S...S и S...N)

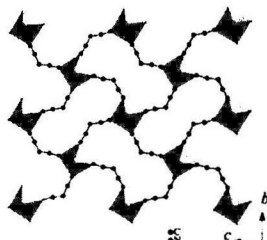


Рис. 6. Проекция полимерного аниона  $[\text{CuMn}(\text{N}(\text{CN})_2)_4]$  на плоскость  $bc$  (фрагмент  $-\text{NC-N-CN-Cu-NC-N-CN-}$  опущен для ясности)

Исследование проводимости показало, что соль **4** испытывает фазовый переход полупроводник I – полупроводник II в интервале температур 291–295 К (рис. 7). Фазовый переход характеризуется скачкообразными изменениями сопротивления и анизотропии сопротивления, а также появлением гистерезиса на кривых  $R(T)$  при охлаждении и последующем отогреве образцов. Возможно, причина фазового перехода связана с перераспределением заряда на катионах BEDT-TTF, как показали сравнительные исследования кристаллической структуры соли при 330 К и 291 К.

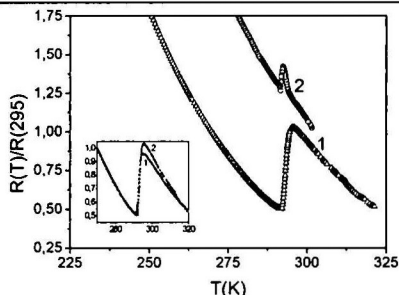


Рис. 7. Зависимость  $R(T)$  в плоскости проводящих слоев (1) и перпендикулярно им (2) Вставка показывает гистерезис на температурной зависимости сопротивления в плоскости  $bc$  (1-охлаждение, 2-нагрев)

Изучение магнитных свойств солей **3** и **4** показало, что в них существуют антиферромагнитные корреляции спинов при температуре ниже 25 К, связанные с парамагнитным  $\text{Mn}^{2+}$  с  $S = 5/2$ . В отличие от **4**, антиферромагнитное упорядочение в соли **3** имеет дальнедействующий характер.

Успешное применение дицианамида марганца, в качестве электролита в реакции электрохимического окисления BEDT-TTF, стимулировало наши исследования, связанные с использованием других дицианамидов, в частности

$\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ . Однако, было обнаружено, что ион двухвалентной меди окисляет BEDT-TTF. Поэтому, чтобы замедлить реакцию химического окисления, донор и электролит помещали в разные колена H-образной электрохимической ячейки, разделенной плотным стеклянным фильтром. Кроме того, из-за низкой растворимости  $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$  в 1,1,2-трихлорэтано токи, которые можно было пропускать через ячейку, были очень низкими (0.1-0.3  $\mu\text{A}$ ). В результате электрохимической реакции были получены кристаллы (тонкие пластинки), которые показали металлический характер проводимости и переход в сверхпроводящее состояние с  $T_c=11.5$  К при нормальном давлении (рис. 8). Изучение структуры этих кристаллов показало, что они изоструктурны известному Мотовскому изолятору  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  ( $\kappa\text{-Cl}$ ), в котором сверхпроводящий переход с  $T_c=12.8$  К наблюдается только при наложении внешнего давления 0.3-0.4 кбар. В отличие от  $\kappa\text{-Cl}$ , мы обозначили полученные кристаллы 5 как  $\kappa'\text{-Cl}$ . Катионы  $\text{Cu}^{1+}$ , необходимые для генерации аниона  $\{\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}\}^-$ , образуются в результате восстановления  $\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)_2$  донором, а источником анионов  $\text{Cl}^-$  является растворитель трихлорэтан. Возникает вопрос, с чем связаны различия в проводящих свойствах кристаллов  $\kappa'\text{-Cl}$  и  $\kappa\text{-Cl}$ . Детальный сравнительный анализ их кристаллических структур выявил некоторые различия между ними. Анализ межмолекулярных контактов в кристаллах  $\kappa'\text{-Cl}$  показал, что их решетка сжата по сравнению с решеткой  $\kappa\text{-Cl}$  (различие в объемах элементарных ячеек  $\kappa'\text{-Cl}$  и  $\kappa\text{-Cl}$  составляет  $14.5 \text{ \AA}^3$ ). При уточнении структуры была выявлена неполная заселенность позиций атомов меди при полной заселенности позиций других атомов. Дефицит Cu в  $\kappa'\text{-Cl}$  составляет 7% по сравнению с 1.5% в несверхпроводящей  $\kappa\text{-Cl}$  фазе. Вероятно, дефицит меди в структуре  $\kappa'\text{-Cl}$  является основной причиной сжатия решетки этих кристаллов, что приводит к возникновению в них сверхпроводимости при нормальном

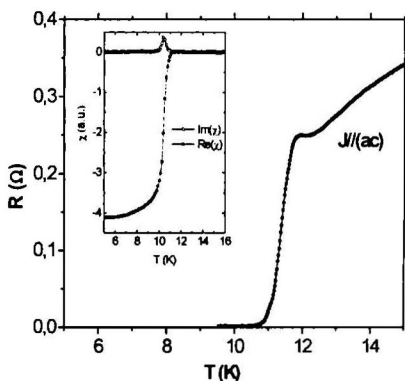


Рис. 8. Сверхпроводящий переход в 5, регистрируемый по температурным зависимостям сопротивления и динамической восприимчивости (вставка)

давлении. Следует также отметить, что, поскольку, кристаллы  $k'-Cl$  растут в присутствии дицианамида  $Cu^{2+}$ , то возможно внедрение ионов  $Cu^{2+}$  в анионную решетку. Присутствие  $Cu^{2+}$  ионов также может приводить к сжатию решетки из-за меньшего ионного радиуса  $Cu^{2+}$  по сравнению с  $Cu^+$  ( $0.8 \text{ \AA}$  vs  $0.98 \text{ \AA}$  для  $Cu^{1+}$ ).

В работе также исследовано электроокисление BEDT-TTF в присутствии  $Ni[N(CN)_2]_2$ ,  $Co[N(CN)_2]_2$  и  $Co[N(CN)_2]_2$  с добавками  $CuCl$ . В случае смешанного электролита в результате электрокристаллизации были получены моноклинные кристаллы соли **6** ( $k''-Cl$ ), которая является первой полиморфной модификацией орторомбической соли  $k-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ . Этот результат представляет большой интерес, т.к. до настоящего времени не сообщалось о существовании полиморфных модификаций в известном изоструктурном семействе  $k$ -солей,  $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]X$ ,  $k-X$ , где  $X=Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ . Структура моноклинной фазы  $k''-Cl$  подобна структурам орторомбических фаз  $k-X$ , в которых проводящие катион-радикальные слои BEDT-TTF  $k$ -типа чередуются с полимерными анионными слоями  $Cu[N(CN)_2]X$ . Однако в структуре слоев обнаружены некоторые отличия. В  $k''-Cl$  катион-радикалы BEDT-TTF несколько изогнутые: двухгранный угол по линии между двумя внутренними атомами серы составляет  $171.1^\circ$ , тогда как в  $k-Cl$  BEDT-TTF имеет практически плоскую геометрию. В отличие от  $k-Cl$ , в анионных слоях  $k''-Cl$  существует беспорядок. Центральные (амидные) атомы азота и два углеродных атома мостиковых дицианамидных групп статистически разупорядочены по двум позициям. Кристаллы  $k''-Cl$  показывают температурную зависимость проводимости металлического типа до  $4.2 \text{ K}$ . Вероятно, небольшие отличия в структуре проводящего слоя, по сравнению с Моттовским изолятором  $k-Cl$ , приводят к стабилизации металлического состояния в  $k''-Cl$ . В тоже время сверхпроводимость в  $k''-Cl$  не обнаружена, что возможно связано с наличием значительного беспорядка в анионном слое этой соли. Известно, что в низкоразмерных системах беспорядок часто подавляет сверхпроводимость.

Наряду с дицианамидами двухвалентных переходных металлов в качестве электролитов использовали также соли  $Cr^{3+}$  с дицианамидным анионом:  $Cr[N(CN)_2]_3 \cdot 9H_2O$  и  $Cr[N(CN)_2]_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot 6H_2O$ . В результате электрокристаллизации были получены новые соли с анионами  $N(CN)_2^-$  и  $NO_3^-$ : **7**

и 8, таблица. Было обнаружено, что в состав анионного слоя соли 8 входит биурет ( $C_2H_5O_2N_3$ ), который вероятно образуется в процессе электрохимической реакции в результате гидролиза дицианамидного аниона. Полученные соли имеют слоистые структуры и являются полупроводниками.

## Глава VI. Катион-радикальные соли $\beta''$ -(BEDO-TTF) $_x$ {A $_2$ [CrNO(CN) $_5$ ]}, A=K, Tl, Cs, Rb

Глава посвящена исследованию электроокисления донора BEDO-TTF, кислородного аналога BEDT-TTF (рис. 1), в присутствии электролитов A $_3$ [Cr $^I$ NO(CN) $_5$ ] (A= K, Tl, Rb, Cs, (C $_6$ H $_5$ ) $_3$ P=N=P(C $_6$ H $_5$ ) $_3$ ), содержащих анион [CrNO(CN) $_5$ ] $^{3-}$ . Последний был впервые использован в качестве противоиона для синтеза катион-радикальных солей. Этот анион представляет интерес, так как содержит парамагнитный Cr $^{1+}$  и фотоактивную нитрозильную группу. В результате электрокристаллизации соли BEDO-TTF с анионом [CrNO(CN) $_5$ ] $^{3-}$  были получены только в случае электролитов с катионами щелочных металлов и Tl, которые по данным PCMA входят в состав солей. Когда в качестве электролита использовался K $_3$ [Cr $^I$ NO(CN) $_5$ ], удалось получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Кристаллы имеют композитную структуру, которая состоит из двух несоразмерных подрешеток: анионной ( $a_1 = 4.519$ ,  $b_1 = 4.336$ ,  $c_1 = 19.218$  Å,  $\alpha_1 = 91.43^\circ$ ,  $\beta_1 = 93.96^\circ$ ,  $\gamma_1 = 119.14^\circ$ ,  $V_1 = 327.1$  Å $^3$ ) и катионной ( $a_2 = 3.995$ ,  $b_2 = 5.353$ ,  $c_2 = 19.289$  Å,  $\alpha_2 = 95.26^\circ$ ,  $\beta_2 = 94.36^\circ$ ,  $\gamma_2 = 98.75^\circ$ ,  $V_2 = 404.3$  Å $^3$ ). Из анализа этих подрешеток был определен точный состав кристаллов,  $\beta''$ -(BEDO-TTF) $_{2.43}$ {K $_2$ [CrNO(CN) $_5$ ] } (9). Катионная подрешетка полностью упорядочена, тогда как в анионной подрешетке присутствует позиционный беспорядок: [CrNO(CN) $_5$ ] $^{3-}$  и K $^+$  заселяют одну центросимметричную позицию в соотношении 1:2, соответственно. Нитрозильная группа аниона равновероятно разупорядочена по двум положениям. Упаковка донорных молекул в катион-радикальном слое соответствует  $\beta''$ -типу, который характерен для солей BEDO-TTF. По проводящим свойствам полученные соли являются металлами, их проводимость возрастает при понижении температуры до 4.2 К. Изучение магнитных свойств соли 9 показало, что основной вклад в восприимчивость дает анионная парамагнитная подсистема. Поведение этой подсистемы следует закону Кюри до 1.9 К.

## Глава VII. Молекулярные проводники на основе катион-радикальных солей доноров BDH-TTP и BDA-TTP

Доноры BDH-TTP и BDA-TTP относятся к новому классу доноров, производных тетратиапенталена, (рис. 1). Молекула BDH-TTP является полиморфной модификацией BEDT-TTF. Среди солей BDA-TTP с октаэдрическими анионами обнаружены сверхпроводники. Однако число известных в литературе солей BDA-TTP и BDH-TTP до сих пор не велико. Исследование этих доноров в плане синтеза на их основе новых электропроводящих катион-радикальных солей с разного типами анионов представляет значительный интерес.

В главе представлены результаты синтеза и изучения структуры и свойств солей BDH-TTP и BDA-TTP с тиоцианатомеркуратными и хлорокупратными ( $\text{Cu}^{2+}$ ) анионами.

В результате электрохимического окисления BDH-TTP в нитробензоле в присутствии электролита, содержащего KSCN,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  и 18-краун-6, были получены кристаллы солей  $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (**10**) и  $\alpha'\text{-(BDH-TTP)}_6[\text{Hg}(\text{SCN})_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  (**11**). Игольчатые кристаллы **11** появлялись на аноде уже через день после начала электрокристаллизации, тогда как пластинки **10** - только через неделю.

Соль **10** имеет слоистую структуру, в которой слои BDH-TTP чередуются с анионными слоями. Органические слои состоят из димеров BDH-TTP, расположенных относительно друг друга под углом  $81^\circ$  (упаковка  $\kappa$ -типа). В проводящем слое имеется большое число укороченных  $\text{S}\cdots\text{S}$  контактов между катион-радикалами из соседних димеров. Анионные слои образованы противоионом  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  и молекулой растворителя, которые статистически разупорядочены. Кристаллическая структура соли **11** более сложная. Она содержит два типа кристаллографически независимых катион-радикальных слоев, что относительно редко имеет место среди слоистых молекулярных проводников. Эти слои (AB и CD) параллельны плоскости  $ab$ , имеют упаковку  $\alpha'$ -типа и чередуются с анионными слоями вдоль оси  $c$ , рис. 9.

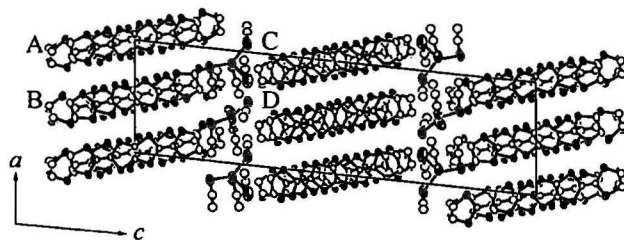


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры соли **11** вдоль направления *b*

Упаковка  $\alpha'$ -типа впервые обнаружена среди солей BDH-ТПР. Каждый слой состоит из двух кристаллографически неэквивалентных стопок катионов (А, В и С, D, соответственно), расположенных вдоль оси *b*. В каждом слое катион-радикалы из соседних стопок не параллельны, двугранный угол между их плоскостями составляет  $50^\circ$ . Между стопками существует много укороченных межмолекулярных контактов S...S, тогда как внутри стопок такие контакты не наблюдаются. В обоих слоях концевые этиленовые группы катионов разупорядочены. Анионные слои в кристаллах **11** построены из полимерных координационных цепочек  $-\text{Hg}(1)\text{-SCN-Hg}(2)\text{-NCS-Hg}(1)\text{-SCN-Hg}(2)\text{-NCS-Hg}(1)-$ , идущих вдоль оси *a*. Цепочки состоят из двух типов анионов: четырехкоординационного  $[\text{Hg}1(\text{SCN})_4]^{2-}$  и пятикоординационного  $[\text{Hg}2(\text{SCN})_3]^-$ , (рис.10). Кристаллы **10**

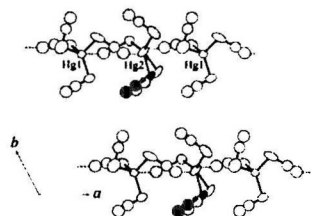


Рис. 10. Цепочная структура противоиона в **11** (одна из позиций разупорядоченной SCN-группы вокруг Hg2 заштрихована)

показывают металлическое поведение сопротивления до 22-25 К. Ниже 25 К наблюдается слабый рост сопротивления (около 12-15%), связанный, по-видимому, с беспорядком, существующим в катионных слоях. Несмотря на высокую комнатную проводимость соли **11** (таблица), при понижении температуры до 210 К ее сопротивление незначительно

уменьшается. Ниже этой температуры сопротивление растет экспоненциально, что свидетельствует о переходе металл-полупроводник. Исследование структуры кристаллов при низкой температуре показало, что переход

сопровождается появлением соизмеримой структурной модуляции с удвоением параметра в элементарной ячейке.

Наряду с тиоцианатомеркурами BDH-TTP методом электрокристаллизации были также получены кристаллы солей BDA-TTP и BDH-TTP с хлорокупратными ( $\text{Cu}^{2+}$ ) анионами:  $(\text{BDA-TTP})_4\text{Cu}_2\text{Cl}_6$  (**12**),  $(\text{BDA-TTP})_2\text{CuCl}_4$  (**13**),  $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4\text{CuCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (**14**) и  $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4\text{CuCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$  (**15**). Кристаллы солей BDA-TTP (**13**, **14**) росли на электроде в присутствии ониевых электролитов  $\text{Ph}_4\text{AsCuCl}_3$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ , соответственно, в растворе бензонитрила. В случае BDH-TTP образовывались соли с противоионов  $\text{CuCl}_4$  независимо от аниона, входящего в состав электролита: триклинная фаза (**14**): электролит -  $\text{Ph}_4\text{AsCuCl}_3$ , растворитель бензонитрил; орторомбическая фаза (**15**): электролит -  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ , растворитель 1,1,2-трихлорэтан.

Для структуры **12** характерно присутствие параллельных плоскости  $ab$  катион-радикальных слоев BDA-TTP, разделенных димерными анионами  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  (рис. 11). Слой имеет упаковку  $\beta$ -типа и сформирован из параллельных стопок BDA-TTP, идущих вдоль  $a$ -направления. Каждая стопка состоит из чередующихся кристаллографически независимых доноров **A** и **B**, пропиленовые группы которых изогнуты относительно оси S-S. В катион-радикальном слое наблюдается большое число укороченных межмолекулярных контактов  $\text{S} \cdots \text{S}$ .

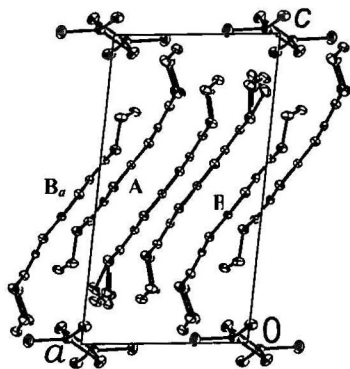


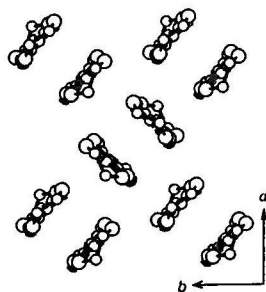
Рис. 11. Проекция структуры катион-радикальной соли **12** вдоль направления  $b$

Кристаллы соли **13** имеют слоистую структуру, в которой катион-радикальные слои BDA-TTP разделены тетраэдрическими анионами  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Донорные молекулы упакованы в проводящем слое необычным образом. Слой формируется димерами BDA-TTP, которые образуют стопки. Соседние димеры в стопках развернуты вокруг нормали к средней плоскости молекулы на  $115^\circ$  и наклонены по отношению друг к другу на угол  $12.5^\circ$ . Между донорами BDA-TTP в димере существует множество укороченных контактов и лишь несколько - между димерами.



Обе соли показывают температурную зависимость проводимости полупроводникового типа. Однако величины их проводимости при комнатной температуре существенно отличаются (~ на 3 порядка, **таблица**). Соль **13** относится к ион-радикальным солям с полным переносом заряда, для которых характерна низкая проводимость. В структуре этой соли катион-радикалы BDA-TTP сильно димеризованы, что является следствием полного переноса заряда. Расчеты электронной структуры кристаллов **12** показали, что она является промежуточной между структурами двумерных и одномерных проводников  $\beta$ -типа. Таким образом, активационное поведение проводимости соли **12** может быть связано с более одномерным характером ее электронной структуры по сравнению с известными металлическими  $\beta$ -BDA-TTP солями. В отличие от этих солей, в которых наблюдается слабое равномерное укорочение контактов S...S в слое, в кристаллах **12** имеются отдельные сильно укороченные контакты S...S 3.390, 3.490 Å, что может приводить к локализации электронных состояний внутри слоя.

Триклинная (**14**) и орторомбическая (**15**) соли BDH-TTP с анионом  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  имеют характерный для органических проводников на основе BDH-TTP к-тип упаковки проводящих слоев (**рис. 12**), которые чередуются в кристаллах с анионными слоями. В обоих фазах слои построены из димеров BDH-TTP, расположенных относительно друг друга под углом 84,5° и 81,75°, соответственно в **14** и **15**.



**Рис. 12.** Проекция катион-радикального слоя в структуре **14** вдоль длинной оси молекулы

Различие заключается в том, что в структуре **14** имеются два независимых катиона BDH-TTP, которые образуют кристаллографически неэквивалентные димеры, тогда как в **15** присутствует только один независимый катион-радикал. В к-слоях обеих солей между димерами существуют многочисленные укороченные контакты S...S. В отличие от катионных слоев, структуры анионных слоев в этих солях существенно

отличаются. Анионный слой в **14** состоит из дискретных тетраэдров  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , находящихся в общей позиции с заселенностью 0.5 (рис. 13). В слое имеются полости объемом  $53 \text{ \AA}^3$ , в которых, вероятно, неупорядоченно располагаются молекулы воды. В **15** анионы  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  расположены в каналах, идущих вдоль *b*-направления (рис. 14). Анион находится в частной позиции и имеет заселенность 0,5, что указывает на возможность присутствия внутри каналов малых молекул (вероятно воды).

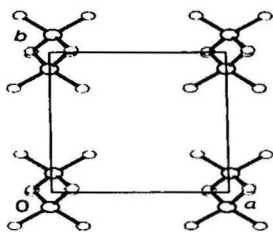


Рис. 13. Структура анионного слоя в кристалле 14

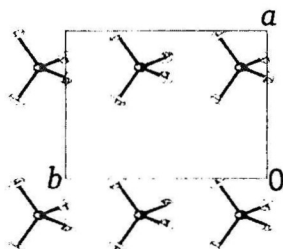


Рис. 14. Структура анионного слоя в кристалле 15

Обе соли имеют практически одинаковую проводимость при комнатной температуре, таблица. При понижении температуры сопротивление кристаллов падает, показывая металлическое поведение до 4.2 K.

Исследование магнитных свойств соли **15** показало, что значение  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}$  при комнатной температуре близко к расчетной величине 1,73 для невзаимодействующих парамагнитных частиц со спином 1/2, что отвечает спиновому состоянию иона  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 15). Монотонный спад эффективного магнитного момента с уменьшением температуры свидетельствует об антиферромагнитных корреляциях в подсистеме  $\text{Cu}^{2+}$ .

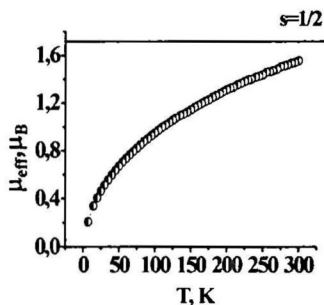


Рис. 15. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соли 15

## Выводы

1. На основе органических серасодержащих  $\pi$ -доноров синтезировано методом электрокристаллизации 15 новых катион-радикальных солей с широким спектром электропроводящих свойств: от полупроводниковых до сверхпроводящих. Проанализированы взаимосвязи между их кристаллическими структурами и электропроводящими свойствами.
2. Исследовано влияние модифицирующей добавки (этиленгликоля) на электроокисление BEDT-TTF в присутствии электролитов  $K_3[M(NO_3)_2(SCN)_4]$ ,  $M=Dy, Y$ . Обнаружено, что этиленгликоль способствует распаду комплексных анионов  $[M(NO_3)_2(SCN)_4]^{3-}$  и, как следствие, образованию катион-радикальных солей с анионом  $NO_3^-$ :  $(BEDT-TTF)_2(NO_3)_3C_2H_4(OH)_2$  и  $(BEDT-TTF)_2(NO_3)_3 \cdot 0.5C_2H_4(OH)_2 \cdot H_2O$ . Найдено, что присутствие этиленгликоля в кристаллах этих солей приводит к формированию сетки межмолекулярных взаимодействий.
3. Изучено электрохимическое окисление донора BEDT-TTF в присутствии дицианамидов переходных металлов. Установлено, что природа металла сильно влияет на состав продуктов реакции.
4. Впервые обнаружен дицианамидометаллат  $(BEDT-TTF)_2CuMn[N(CN)_2]_4$ , содержащий два иона металла, парамагнитный  $Mn^{2+}$  и диамагнитный  $Cu^{1+}$ . Комплекс имеет уникальную для солей BEDT-TTF структуру, в которой линейные фрагменты  $-(NCNCN)-Cu-(NCNCN)-$  трехмерного полимерного аниона  $CuMn[N(CN)_2]_4$  встроены в проводящие катион-радикальные слои BEDT-TTF. Найдено, что фазовый переход полупроводник I-полупроводник II, который наблюдается в кристаллах этой соли, связан с перераспределением зарядов в катионной подсистеме.
5. Синтезирован молекулярный сверхпроводник  $k'-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$  ( $k'-Cl$ ) с высокой для низкоразмерных органических проводников критической температурой сверхпроводящего перехода (11.5 K) при нормальном давлении. Установлено, что принципиальные различия в проводящих свойствах между изоструктурными кристаллами сверхпроводника  $k'-Cl$  и известного Моттовского изолятора  $k-Cl$  связаны с эффектом химического сжатия решетки  $k'-Cl$ .
6. Впервые обнаружена полиморфная модификация Моттовского изолятора  $k-Cl$ , которая по своим проводящим свойствам является молекулярным металлом.
7. Изучено электроокисление BEDO-TTF в присутствии электролитов  $A_3[Cr(CN)_5(NO)]$ ,  $A=K^+, Tl^+, Rb^+, Cs^+$  и впервые получены соли BEDO-TTF с анионом  $[Cr(CN)_5(NO)]^{2-}$ , содержащем парамагнитный  $Cr^{1+}$  и фотоактивную нитрозильную группу. Установлено, что в состав анионной

подсистемы этих солей входят катионы щелочных металлов. Найдено, что полученные соли являются стабильными молекулярными металлами.

8. Исследованы проводящие свойства и кристаллические структуры катион-радикальных солей на основе доноров нового типа BDH-TTP и BDA-TTP с металлокомплексными анионами ртути и меди (II):  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>,  $\alpha'$ -(BDH-TTP)<sub>6</sub>[Hg(SCN)<sub>3</sub>][Hg(SCN)<sub>4</sub>],  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, (BDA-TTP)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>,  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>CuCl<sub>4</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> и  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>CuCl<sub>4</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>. Среди них впервые обнаружена соль BDH-TTP с  $\alpha'$ -типом упаковки проводящих слоев. В отличие от  $\kappa$ -солей BDH-TTP, которые являются стабильными молекулярными металлами,  $\alpha'$ -соль испытывает переход металл-полупроводник при низких температурах.

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:**

1. Kushch N.D., Kazakova A.V., Buravov L.I., Chekhlov A.N., Yagubskii E.B. Peculiarities of synthesis, structure and properties of the ET radical cation salts prepared in the presence of the rare-earth metal complex anions // J. Phys. IV France. 114. - 2004. - P. 527-528.
2. Ягубский Э.Б., Куш Н.Д., Казакова А.В., Буравов Л.И., Зверев В.Н., Манаков А.И., Хасанов С.С., Шibaева Р.П. Сверхпроводимость при нормальном давлении в кристаллах  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl // Письма в ЖЭТФ. том 82. вып., 2. - 2005. - С. 99-102.
3. Kushch N.D., Kazakova A.V., Chekhlov A.N., Buravov L.I. Multi-component molecular conductors with supramolecular assembly based on ET radical cation salts with (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> anion // Synthetic Metals. 151. - 2005. - P. 156-166.
4. Kushch N.D., Kazakova A.V., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Simonov S.V., Zorina L.V., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Canadell E., Yamada J. and Hua S. The first radical cation salts with mercuric counterions,  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -(BDH-TTP)<sub>6</sub>[Hg(SCN)<sub>3</sub>][Hg(SCN)<sub>4</sub>] // Synth. Met. 155. - 2005. - P. 588-594.
5. Казакова А.В., Симонов С.В., Куш Н.Д., Ягубский Э.Б., Зорина Л.В., Хасанов С.С., Шibaева Р.П. Первые катион-радикальные соли BDH-TTP с комплексными анионами ртути,  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> и  $\alpha'$ -(BDH-TTP)<sub>6</sub>[Hg(SCN)<sub>3</sub>][Hg(SCN)<sub>4</sub>] // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов V Всерос. конф. молодых ученых. - Саратов: изд-во "Научная книга", 2005, с. 7-9.
6. Yagubskii E.B., Kushch N.D., Kazakova A.V., Buravov L.I., Zverev V.N., Manakov A.I., Khasanov S.S., and Shibaeva R.P. Ambient pressure superconductivity  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl single crystals // Journal of Low Temperature Physics. V. 142, № 3/4. - 2006. - P. 233-238.
7. Dubrovskii A., Prokhorova T., Spitsina N., Kazakova A., Kushch N., Buravov L., Simonov S., Zorina L., Khasanov S., Morgunov R., Drozdova O., Tanimoto Y., Shibaeva R., Yagubskii E. Hybrid molecular metals based on BEDO-TTF salts with

- paramagnetic  $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$  and  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$  // Journal of Low Temperature Physics. V. 142, № ¼. – 2006. – P. 137-140.
8. Zverev V.N., Manakov A.I., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Kushch N.D., Kazakova A.V., Buravov L.I., Yagubskii E.B., and Canadell E. Transport properties and structural features of the ambient-pressure superconductor  $\kappa'$ -(BEDT-TTF) $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  // Physical Review B. V. 74. – 2006. – P. 104504-1-104504-9.
  9. Казакова А.В., Куш Н.Д., Буравов Л.И., Ягубский Э.Б., Симонов С.В., Зорина Л.В., Хасанов С.С., Шибеева Р.П., Канаделл Э., Ямада Ю., Умения М. Первые катион-радикальные соли BDA-TTP с двухзарядными металлокомплексными анионами меди:  $\beta$ -(BDA-TTP) $_4\text{Cu}_2\text{Cl}_6$  и  $(\text{BDA-TTP})_2\text{CuCl}_4$  // Известия академии наук. Серия химическая.-2007, №1, 48-54.
  10. Моргунов Р. Б., Курганова Е. В., Танимото У., Казакова А.В., Куш Н. Д., Ягубский Э. Б., Дубровский А.Д. Магнитные свойства катион-радикальных солей BEDT-TTF $_2[\text{CuMn}(\text{dca})_4]$  и BEDT-TTF $_2[\text{Mn}(\text{dca})_3]$ . // ФТТ. том 49, вып. 5. – 2006. – 859 - 865.
  11. Kushch N.D., Kazakova A.V., Dubrovskii A.D., Shilov G.V., Buravov L.I., Morgunov R.B., Kurganova E.V., Tanimoto Y. and Yagubskii E.B. Molecular magnetic semiconductors formed by cationic and anionic networks:  $(\text{ET})_2\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_3$  and  $(\text{ET})_2\text{CuMn}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$  // Journal of Materials Chemistry. 17. – 2007. – P. 4407-4413.
  12. Буравов Л.И., Зверев В.Н., Казакова А.В., Куш Н.Д., Манаков А.И. Измерение температуры затвердевания кремнийорганической жидкости ГЖ-136 двумя способами // Приборы и техника эксперимента. 1. – 2008. – С. 169-170.
  13. Казакова А.В., Куш Н.Д., Чехлов А.Н., Дубровский А.Д., Ягубский Э.Б., Ван К.В. Новые многокомпонентные органические полупроводники на основе ET с полимерными анионами:  $\alpha''$ -(ET) $_2\text{N}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\alpha'''$ -(ET) $_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$  // Журнал общей химии. 1. – 2008. – С. 9-16.

#### Тезисы докладов:

1. Kushch N.D., Kazakova A.V., Buravov L.I., Chehlov A.N., Yagubskii E.B. Peculiarities of synthesis, structure and properties of ET radical cation salts prepared in the presence of rare-earth metal complex anions // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, France, 2003. Book of Abstracts, P. Tue 6.
2. Dubrovskii A., Prokhorova T., Spitsina N., Kazakova A., Kushch N., Buravov L., Simonov S., Zorina L., Khasanov S., Morgunov R., Drozdova O., Tanimoto Y., Shibaeva R., Yagubskii E. Hybrid molecular metals based on BEDO-TTF salts with paramagnetic  $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$  and  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$  // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, USA, 2005. Book of abstracts, P. 24.
3. Yagubskii Eduard, Kushch Nataliya, Kazakova Anna, Buravov Lev, Zverev Vladimir, Manakov Andrei, Khasanov Salavat, Shibaeva Rimma. Ambient pressure superconductivity  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  single crystals // International

Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, USA, 2005, Book of abstracts, P. 54.

4. Казакова А.В., Симонов С.В., Куш Н.Д., Ягубский Э.Б., Зорина Л.В., Хасанов С.С., Шibaева Р.П., Первые катион-радикальные соли BDH-TTP с комплексными анионами ртути,  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> и  $\alpha$ -(BDH-TTP)<sub>6</sub>[Hg(SCN)<sub>3</sub>][Hg(SCN)<sub>4</sub>] // V Всерос. конф. молодых ученых, Саратов-2005., с. 1-3.
5. Казакова А.В., Куш Н.Д., Ягубский Э.Б., Шилов Г.В., Дубровский А.Д., Моргунов Р.Б., Буравов Л.И. Электропроводящие катион-радикальные соли ET с парамагнитными моно- и биметаллическими дицианамидными комплексами в качестве противоионов", III Международная конференция // Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики, Иваново-2006, с. 56.
6. Казакова А.В., Куш Н.Д., Буравов Л.И., Ягубский Э.Б., Симонов С.В., Зорина Л.В., Хасанов С.С., Шibaева Р.П., Первые катион-радикальные соли BDA-TTP с металлокомплексными анионами меди:  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (1) и (BDA-TTP)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (2) // Современная химическая физика, XVIII Симпозиум, Туапсе-2006, с. 137-138.
7. Kazakova Anna, Kushch Nataliya, Buravov Lev, Yagubskii Eduard, Simonov Sergey, Zorina Leokadia, Khasanov Salavat, Shibaeva Rimma, Umemiya Masamichi, Yamada Jun-ichi. New BDA-TTP and BDH-TTP radical-cation salts with the [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> and [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> metal complex anions // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Spain, 2007, Book of abstracts, P. 101.
8. Morgunov Roman, Inoue Katsuya, Kishine Jun-ichiro, Tanimoto Yoshifumi, Yishida Yusuke, Kirman Marina, Kushch Natalya, Kazakova Anna Solitons and frustrations in molecular magnets based on metal complexes with pseudohaloid ligands CN, N(CN)<sub>2</sub> // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Spain, 2007, Book of abstracts, P. 38.
9. Kushch Nataliya, Kazakova Anna, Buravov Lev, Chekhlov Anatolii, Dubrovskii Alexander, Yagubskii Eduard Electrochemical oxidation of the ET in the M[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>n presence, M=Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>. Identification of the radical-cation salts and study of their properties // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Spain, 2007, Book of abstracts, P. 109.
10. Zverev Vladimir, Manakov Andrey, Khasanov Salavat, Shibaeva Rimma, Kushch Nataliya, Kazakova Anna, Yagubskii Eduard Comparative study of magnetotransport properties and structural features of the organic superconductors k-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X, where X=Cl, Br // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Spain, 2007, Book of abstracts, P. 156.
11. Janossy Andras, Nafradi Balint, Nagy Kalman, Kushch Nataliya D., Kazakova Anna V., Feher Titusz, Forro Laszlo, Yagubskii Eduard B. Anomalous multi frequency ESR in (ET)<sub>2</sub>CuMn(dca)<sub>4</sub>, a radical cation salt with a three dimensional polymeric structure // International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Spain, 2007, Book of abstracts, P. 25.

---

Заказ № 94/02/08 Подписано в печать 12.02.2008 Тираж 170 экз. Усл. п.л. 1,5

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20  
[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; [e-mail: info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

